

A new method of determining the non-empirical effective pair potential functions

著者	Watanabe Toshio
内容記述	Thesis (Ph. D. in Science)--University of Tsukuba, (A), no. 2311, 2000.3.24 Bibliography: p. 76-81
発行年	2000
URL	http://hdl.handle.net/2241/6821

氏 名 (本 籍)	渡 邊 寿 雄 (福 島 県)
学 位 の 種 類	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 2311 号
学位授与年月日	平成12年3月24日
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
審 査 研 究 科	化学研究科
学 位 論 文 題 目	A New Method of Determining the Non-Empirical Effective Pair Potential Functions (有効二体間ポテンシャル関数の非経験的決定法の開発)
主 査	筑波大学教授 理学博士 菊 池 修
副 査	筑波大学教授 理学博士 池 田 龍 一
副 査	筑波大学教授 理学博士 新 井 達 郎
副 査	筑波大学教授 P h . D . 山 本 泰 彦

論 文 の 内 容 の 要 旨

多数の溶媒分子を扱う溶液のシミュレーションにおいて、分子間相互作用は、あらかじめ決められた二体間ポテンシャル関数で記述されることが多い。この二体間ポテンシャル関数を非経験的方法で決定する際には、2個の分子を取り上げてその分子間相互作用エネルギーをad initio法で計算するため、溶液中で期待される分極した電子構造を持った2分子間の相互作用エネルギーにはならない。したがって、イオン反応のように、気相中では起こらないが水溶液中で起こる反応をシミュレーションで追跡するためのポテンシャル関数を決めるには工夫が必要である。本論文は、連続体モデルで溶媒効果を取り入れたad initio GB法を用い、分極効果を取り入れた有効二体間ポテンシャル関数(EPPF)を非経験的に決定する新しい手法を開発した。また、その方法を水溶液中におけるt-BuClのイオン開裂反応およびグリシンの分子内水素移動反応に応用した。それぞれの反応に対して溶質-溶媒間のEPPFを決定し、その関数を用いてモンテカルロ(MC)シミュレーションを行い、EPPFの有効性を調べるとともに、それぞれの反応の自由エネルギー変化を求めた。

第1章で研究の背景を述べた後、第2章でEPPFの決定法を2つの手順で説明している。まず個々の分子について溶液中で存在している電子状態、すなわち分極した状態を求め、その分極状態を作り出すために費やされる自己分極エネルギーを求める。続いて分極した分子間の相互作用エネルギーを様々な分子配向に対して計算し、それらを再現するようにEPPFを決定する。これらの手順を進めるためには溶液状態の計算が必要であり、連続体モデルで溶媒効果を平均場として考慮するad initio GB法を採用している。この手順で得られたEPPFの性質を検証するために、12個の分子・イオンについて水分子との相互作用エネルギーを計算し、そのエネルギー分割を行って、気相中と水溶液中での比較を行った。分子の分極エネルギーが自己分極エネルギーとして正しく反映されていること、この方法で決定されるEPPFでは誘起電荷が通常の電荷と同様に扱われることを確認した。

第3章では、第2章で述べた方法を水溶液中におけるt-BuClのイオン開裂反応に応用した。t-BuClのイオン開裂は炭素-塩素結合距離が長くなるにつれて接触イオン対(CIP)、溶媒分子を介するイオン対(SSIP)、完全にフリーなイオン対(FIP)へと至るS_N1型反応の代表例である。しかしながら、反応の電子状態が共有結合状態からイオン状態へ変化するため、これまで二体間ポテンシャルを使った分子シミュレーションで反応全体にわたるエネルギー変化を再現する研究は行われていない。本論文で提案した方法で炭素-塩素間距離1.7 Åから9.0 Åまでにわたり連続的にEPPFを決定し、MCシミュレーションと統計摂動法を用い、t-BuClがCIP、SSIPを経てFIPへと

至る反応全体のポテンシャルエネルギー変化を決定できた。得られた反応物に対する自由エネルギー差15.0kcal/molは反応全体のエンタルピー変化の実験値をよく再現しており、得られたEPPFがこの反応の溶媒和エネルギーを定量的に再現することが確かめられた。

第4章では、水溶液中におけるグリシンの分子内水素移動反応を解析した。グリシン (GLYN) が分子内で水素移動を起こすと分子内に陽イオンと陰イオンのサイトを持つ双性イオン (GLYZ) となる。したがって、反応の進行に伴ってイオンが生成する反応である。本論文で提唱した方法により、移動する水素原子の位置を反応座標として、GLYNから遷移状態を経てGLYZに至る経路に対して連続的にEPPFを決定し、統計摂動法を用いるMCシミュレーションを行い、反応の自由エネルギー変化を求め、従来の研究と比較し、この反応ではGLYNとGLYZのコンフォメーション変化が重要であることを指摘した。

審 査 の 結 果 の 要 旨

この論文は、気相中に比べて溶液中で極端に分極する分子、あるいはイオン開裂反応のように気相中では起こらず溶液中で起こる反応系などに対して、溶液中の分子シミュレーションを行う際に必要となる二体間有効ポテンシャルを決定する新しい手法を開発し、水溶液中におけるt-BuClのイオン開裂反応とグリシンの分子内水素移動反応に適用した。ad initio GB法を用いて分極した溶質分子を作り出し、溶質-溶媒間の相互作用エネルギーを計算することが独創的な点であり、これにより溶液中における電子状態を反映させた有効二体間ポテンシャル関数を決定できた。反応の進行に伴って溶質分子が大きく分極する系の全体像を分子シミュレーションで解析するためには分極した溶質分子と溶媒分子との間のポテンシャル関数が必要となるが、これは従来の気相中のad initio計算では決定できなかった。この論文が提唱する方法は、これらの系に対してポテンシャル関数を用いる分子シミュレーションを可能とするもので、その内容は高く評価できる。理論化学の研究の発展に大きく寄与する論文である。

よって、著者は博士（理学）の学位を受けるに十分な資格を有するものと認める。